

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-522618

(P2002-522618A)

(43) 公表日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 C 1/62		C 0 9 C 1/62	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/02		C 0 8 K 9/02	4 J 0 3 7
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 3 8
C 0 9 C 1/64		C 0 9 C 1/64	4 J 0 3 9
3/06		3/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-565056(P2000-565056)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月11日(1999.8.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年2月13日(2001.2.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP99/05915
 (87) 国際公開番号 WO00/09617
 (87) 国際公開日 平成12年2月24日(2000.2.24)
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 3 6 8 1 0 . 0
 (32) 優先日 平成10年8月14日(1998.8.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, DE, JP, KR, MX, US

(71) 出願人 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
 ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルムシュタット
 フランクフルター シュトラッセ 250
 (72) 発明者 アンデス、 ステファニー
 ドイツ連邦共和国 デー-63452 ハナオグスタフホーハーシュトラッセ 21
 (74) 代理人 弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆した金属薄片をベースとする多層顔料

(57) 【要約】

本発明は2種以上の金属酸化物層でのコーティングがもたらす水性媒体中でワンポット法で行われる、薄片状の金属基体をベースとする多層顔料に関する。本発明はまた、本多層顔料のペンキ、ラッカー、印刷インク、偽造防止印刷インク、プラスチック、セラミック材料、化粧調合物への使用、ならびにプラスチックのレーザーマーキングへの使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属顔料を、場合によっては先に不動態化した後、最初水に懸濁させ、 $\text{pH}6 \sim 11$ で無定形のガラス状の層でコーティングし、次いで $\text{pH} < 4$ で1種以上の金属酸化物又は金属酸化物混合物でコーティングすることを特徴とする、薄片状金属顔料をベースとし、該金属顔料をワンポット法でもっぱら湿式化学コーティングによって製造される多層の顔料。

【請求項2】 前記無定形のガラス状の層が、 SiO_2 、 B_2O_3 及び／又はリン酸塩、又はそれらの混合物からなる、請求項1記載の多層顔料。

【請求項3】 前記金属酸化物層又は金属酸化物混合物からなる層が、二酸化チタン、酸化鉄、二酸化シリコン、オキシ塩化ビスマス、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化亜鉛、亜酸化チタン、水酸化鉄及び／又は酸化クロムからなる、請求項1又は2記載の多層顔料。

【請求項4】 前記金属顔料に12層以下の金属酸化物又は金属酸化物混合物の層がコーティングされている、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の多層顔料。

【請求項5】 前記金属顔料がアルミニウム薄片である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の多層顔料。

【請求項6】 前記アルミニウム薄片が無定形の SiO_2 層次いで TiO_2 及び／又は Fe_2O_3 の層でコーティングされている、請求項5記載の多層顔料。

【請求項7】 前記金属顔料が無定形の SiO_2 層、次いで SnO_2 、 TiO_2 及び／又は Fe_2O_3 の層でコーティングされている、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の多層顔料。

【請求項8】 前記金属顔料が、無定形の SiO_2 層でコーティングされ、次いで SnO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 及び TiO_2 層で交互にコーティングされている、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の多層顔料。

【請求項9】 前記金属顔料が、無定形の SiO_2 層でコーティングされ、次いで SnO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 及び Fe_2O_3 の層で交互にコーティングされている、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の多層顔料。

【請求項10】 請求項1記載の多層顔料をペンキ、ワニス、偽造防止印刷

インクを含む印刷インク、プラスチック、セラミック材料及び化粧用調合物に使用すること、ならびにプラスチックのレーザーマーキング用及び他の顔料との混合用に使用すること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、もっぱら水性媒体中でワンポット法 (one-pot process) により2種以上の金属酸化物の層でコーティングした薄片状の金属基体をベースとする多層顔料に関する。本発明はさらに、この多層顔料のペンキ、ワニス、印刷インク (偽造防止印刷インクを含む)、プラスチック、セラミック材料及び化粧調合物中への使用にも関する。

【0002】

(背景技術)

エフェクトピグメントは、産業で多くの分野、例えば自動車のコーティング、ワニス、インク (印刷インク特に偽造防止印刷インクを含む)、ペンキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品や化粧用製剤に使用される。

【0003】

それら顔料の光学的な効果は、主としてシート状の互いに平行に向いた金属性又は強屈折性の顔料粒子での光のきまった方向の反射に基づいている。後者の顔料粒子は薄片形をしており、その光学性質は反射と干渉により決められる。

【0004】

複数の干渉色の間に角度依存性の色の変化を与えるエフェクトピグメントはそれらの色の働きのために、自動車コーティングや偽造防止書類に使用するのに特に重要である。多層にコーティングした薄片形状の金属基体、特にアルミニウム薄片をベースとする顔料は公知である。

【0005】

米国特許3,438,796は中央の高反射性金属層をベースとする多層顔料についてはじめて記載した。高真空蒸着法で SiO_2 層とアルミニウム層を交互に堆積させ、ベースのフィルムから分離して粉碎、分級した。しかし、この方法では使用する金属がその末端で化学的な攻撃をまともに受けるので、このようにして製造された顔料粉末の耐化学薬品性が非常に低い。このようにして得られた被覆アルミニウム顔料はコスト高であり、したがってこの製造方法は大規模工業の実施

にはきわめて不適當である。

【0006】

米国特許4,879,140は、マイクロ波プラズマ中で金属化合物を蒸発させてチャンバー内の所定の表面にフィルムを形成させることからなる、アルミニウム顔料を製造する別の方法を開示している。このフィルムは機械的に取除くことができ、粉碎して適宜分級される。この方法も同様に前述のコストや規模の不利益を免れない。

【0007】

欧州特許0 668 329 A2は、中性の水性媒体中で二酸化シリコンでコーティングされたアルミニウム基体からなる多色の顔料を開示している。この基体の湿式化学コーティングは、アンモニア溶液中でpHを変化させずに、有機シリコン化合物を加水分解させることにより行われる。その後、 SiO_2 被覆アルミニウム基体に例えば金属の層をさらにコーティングするのにCVD法を使用することができる。

【0008】

欧州特許出願EP 0 686 675 A1、EP 0 708 154 A2、及びEP 0 741 170 A1も同様に、それぞれCVD法によって金属酸化物層で被覆されたアルミニウム顔料を開示している。

【0009】

EP 0 826 745 A2は、物理的蒸着法 (PVD) によって製造され、かつ、PVD法によって製造された金属膜を粉碎後、露出する全金属表面、特に破碎表面、を不動態化用保護層でコーティングするという事実が他法とは異なる、アルミニウムをベースとする金属顔料を開示している。

【0010】

全ての蒸着法の大きな欠点は高コストが伴うことである。

【0011】

EP 0 768 343 A2は、有機シリコン化合物の加水分解により金属基体に SiO_2 層をコーティングして製造した光沢顔料の特許請求している。この分解は、その有機溶媒中で、有機金属出発成分がある一定溶解度を有する有機溶媒の存在によって支援される。有機金属成分と有機溶媒を使用するため、この方法は必ずしも経

済的ではなく、さらにまた、安全に対する高度の注意を必要とする。

【0012】

米国特許US 2,885,366は、水ガラス溶液からの二酸化シリコンでアルミニウム薄片のコーティングを開示している。しかしながら、ここでは、酸化物の層は、アルミニウムの表面を不動態化する目的にのみ使用されている。

【0013】

本発明の目的は、金属薄片をベースとし、ベースの基体をCVDやPVD法でコーティングするのではなくて、もっぱら湿式化学法でしかも可燃性化合物を用いなくてコーティングする、多層の顔料を提供することである。同時に、この顔料は、その光学的性質及び／又は干渉色の強い角度依存性やその有利な使用性質が注目に値するようなものでなければならない。

【0014】

(発明の開示)

ところで意外にも、ワンポット法により水性媒体中で誘電体を多重被覆した薄片状の金属基体をベースとする多層顔料が見出された。この湿式化学法でコーティング（被覆）した金属基体は特にその色の強さが顕著である。水中で種々のpH値で水素を発生して反応するアルミニウムなどの金属薄片は、コーティングのパラメータを適宜に選択することにより化学的に不活性な多層顔料に転化させることができる。

【0015】

したがって本発明は、薄片状の金属顔料をベースとし、この金属顔料を最初水中に懸濁させてpH6～11で無定形のガラス層でコーティング後、pH<4で一種以上の金属酸化物又は金属酸化物混合物でさらにコーティングする、ワンポット法で金属顔料の湿式化学法コーティングによってもっぱら製造される多層顔料を提供する。

【0016】

本発明はさらに、このようにして製造した多層顔料のペンキ、ワニス、印刷インク（偽造防止用印刷インクも含む）、プラスチック、セラミック材料及び化粧用調合物への使用も提供する。本発明はまた、本発明の顔料をプラスチックのレ

ーザマーキングでドーパント (dopant) としての使用も提供する。

【0017】

本発明の多層顔料用に適当なベースの基体は、例えば鉄、アルミニウム、錫、亜鉛、銀、銅、チタニウム、ランタニド、コバルト、ニッケルなどの金属又は金属合金からなる薄片であり、また水中で実質的に安定な、当業者に公知のすべての市販金属粉末である。さらにまた、ベースの基体として前述した金属や金属合金の混合物を使用することもできる。望ましいベース基体はアルミニウム薄片であり、またアルミニウム合金でもある。

【0018】

ベース基体のサイズは本質的に重要なものではなく、特定目的の使用に合わせることができる。一般に、薄片状の金属基体の厚さは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 4.5 \mu\text{m}$ である。他の2つの寸法（長さと幅）は、通例 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0019】

金属基体上の個々の金属酸化物層の厚さは多層顔料の光学性質にとって重要である。強い干渉色を持たせたい顔料については、個々の層の厚さは互いに正確に調節されねばならない。

【0020】

フィルムの厚さが増加することによる色の変化は、干渉による一定波長の光の強化増大又は減衰の結果である。多層顔料の2つ以上の層が同じ光学的厚さを有するときは、反射した光の色は層の数が増えるのに伴い強くなる。さらに、層厚さの適当な選択は、特に色の強い変化を視角の函数として得る一つの方法である。顕著な色の急変が現れる。各金属酸化物層の厚さは用途の分野によって変るが、一般にはその屈折率に関係なく $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $15 \sim 800 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $20 \sim 600 \text{ nm}$ である。

【0021】

本発明の多層顔料は、一般に少なくとも2種の金属酸化物層を含む。高屈折率の着色又は無色の金属酸化物層と組合せて低屈折率の層があるのが好ましい。この顔料は金属基体上の全部の層の厚さが $3 \mu\text{m}$ を超えない限り、12層まで含ん

でいてもよい。好ましくは、本発明の多層顔料は7層以下、特に好ましくは5層以下の金属酸化物層を含む。金属基体上に最初無定形のガラス状の層、好ましくは無定形の SiO_2 層、次いで TiO_2 及び／又は Fe_2O_3 でコーティングされた顔料が特に好ましい。

【0022】

金属基体上の無定形ガラス層は、好ましくは SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 B_2O_3 又はこれら金属酸化物の混合物からなる。層の厚さは10～1000nm、好ましくは20～800nm、特に好ましくは30～600nmである。

【0023】

基体上の無定形のガラス層、例えば SiO_2 層は不活性化効果を有するので、このように処理された金属基体は水性媒体中で長期間貯蔵できるが、未処理の金属粉末は大抵その日のうちに反応してしまって十分な水酸化物を生成するであろう。処理した金属粉末ではアルカリpH範囲と同じく酸性pH範囲でも完全にそのまま生き残る。水性媒体中の金属基体の安定性は通常既知の表面活性物質で後処理することにより向上させ得る。多くの場合コーティングに先立って金属薄片を不動態化することがすすめられる。不動態化は水溶液中の金属粉末を酸化剤、好ましくは過酸化水素又は HNO_3 で処理することによりひきおこされる。このようにして不動態化した金属基体は次いで無定形のガラス状の層でコーティングされる。

【0024】

無定形のガラスのような層には1つ以上の着色又は無色の高屈折性金属酸化物層がうけられているのが好ましい。適当な高屈折層物質としては、基体物質にフィルム状で加えるのが簡単な当業者に公知の高屈折物質のすべてが含まれる。特に適当な物質は、例えば、 TiO_2 、 FeO_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BiOCl 、擬板チタン石などの金属酸化物又は金属酸化物混合物；又は例えば水酸化鉄、亜酸化チタニウム、酸化クロムなどの高屈折率を有する化合物；さらにまた前述の化合物間又は他の金属酸化物との混合物又は混合相である。この層の厚さは10～550nm、好ましくは15～400nm、特に好ましくは20～350nmである。

【0025】

低屈折率の適当な無色のコーティング物質としては、好ましくは金属酸化物ま

たは対応するオキシ水和物例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 B_2O_3 又はこれら金属酸化物の混合物などである。低屈折率層の厚さは10～1000nm、好ましくは20～800nm、特に好ましくは30～600nmである。

【0026】

本発明の多層顔料は、不活性化又は場合によっては不動態化した金属基体上に、正確に規定した厚さと滑らかな表面を有する高屈折率及び低屈折率の干渉層を金属塩の加水分解により堆積させて製造される。特に重要な要件はpHを各コーティング工程毎に再調節しなければならないことである。

【0027】

この顔料を製造する最初の工程は、コーティング操作の前に付着している有機成分を完全に除いた金属基体を水に懸濁させ、次いで6～11のpHで無定形のガラス状の層でコーティングすることである。この無定形の層は、ケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウムの溶液から SiO_2 を析出させることによるか又はアルミニウム、錫、亜鉛、又は硼素などの塩とそれらのアルカリやカチオン形態の溶液の加水分解によって生成させるのが好ましい。金属基体を不活性化させるのに適する物質は、同様に、リン酸塩例えば亜鉛、錫(II)、錫(IV)、アルミニウム、又はジルコニウムのリン酸塩である。

【0028】

無定形の層でコーティング後、pHを鉱酸で<4に低下させる。無定形のガラス様の層の上に2次析出させずに直接金属酸化物又は金属水酸化物を析出させるため、1つ以上の加水分解可能な金属塩を加える。pHは通例、塩基及び／又は酸の同時計量添加により一定に保たれる。最後にコーティングした顔料を分離、洗浄、乾燥し、場合によっては焼成する。焼成温度は使用する基体や存在するコーティングによって変る。一般に焼成温度は250～1000℃、好ましくは350～900℃である。

【0029】

金属の顔料、特にアルミニウム薄片は、最初pH6～8で無定形の SiO_2 層でコーティングするのが好ましい。次いでこの無定形の SiO_2 層に強酸性媒体中で湿式化学法により TiO_2 層及び／又は Fe_2O_3 層をコーティングする。さらに、層の順序が

それぞれ SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 及び／又は Fe_2O_3 ；又は SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、及び TiO_2 ；又は SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 及び Fe_2O_3 ；からなる多層顔料が好ましい。

【0030】

無定形の二酸化シリコン層は、例えば次のようにして付着させることができる。約 $50\sim 100^\circ\text{C}$ のコーティングしようとする金属基体の熱い懸濁液中にケイ酸カリウム又はケイ酸ナトリウムの $\text{pH}6\sim 11$ の溶液を計量装入する。同時に例えば HCl 、 HNO_3 又は H_2SO_4 などの稀薄な鉱酸を pH を一定に保つために加える。 SiO_2 について望ましい厚さの層が得られたら直ちにケイ酸塩溶液の添加を止める。このバッチを引き続き 0.5 時間攪拌する。

【0031】

二酸化チタン層は米国特許3,553,001に記載の方法でコーティングするのが好ましい。約 $50\sim 100^\circ\text{C}$ のコーティングしようとする物質の熱い懸濁液にチタン塩水溶液を徐々に加え、一方、同時に、例えばアンモニア水溶液又はアルカリ金属水酸化物溶液などの塩基を計量装入して約 $0.5\sim 3$ の実質的に一定の pH に保つ。 TiO_2 に関して希望の層厚が得られたなら、直ちにチタン塩溶液と塩基の添加を止める。滴定法としても知られるこの方法は、過剰のチタン塩を避けているのが注目し得る。これは、 TiO_2 水和物で均一にコーティングするのに必要な単位時間当たりの量で、コーティングしようとする基体の利用可能表面積が単位時間当たり受け取ることができる量のみ、この加水分解反応に供給することにより達成できる。それ故、コーティングしようとする表面に析出しない二酸化チタン水和物粒子の生成はない。

【0032】

金属基体は例えばドイツ特許及び特許出願の14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 及び32 35 017に記載の真珠光沢顔料製造用開発した湿式化学的コーティング方法を使用してコーティングすることもできる。

【0033】

光安定性ならびに天候安定性を高めるため、使用分野にもよるが、大抵は多層顔料を後コーティング又は後処理にかけることがすすめられる。有用な後コーティング及び後処理方法には例えばドイツ特許DE—C 22 15 191、DE—A 31 51 354、DE—A 32 35 017又はDE—A 33 34 598に記載の方法が含まれる。この後コーティングにより顔料の化学安定性がさらに高まり、及び／又は顔料の取り扱い、特に各種の使用媒体中への顔料の混入が容易となる。

【0034】

本発明の顔料は、好ましくはワニス、ペンキ及び印刷インク分野の多様な色の体系に適合できる。コピーできない効果があるため、本発明の多層顔料は、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、身分証明書、定期券、納税印紙、郵便切手、鉄道の切符や航空券、テレフォンカード、くじ引券、贈り物券（商品券）などの偽造防止書類製造用印刷インクに特に有用である。

【0035】

この多層顔料はまた、腐蝕防止や電導体の分野における機能本位の使用にも有用である。

【0036】

本発明の顔料は、プラスチックのレーザマーキングにおいて、単独又は他の公知のドーパントとの組合せドーパントとしても有用である。この顔料をプラスチック系重量基準で0.1～4重量%、好ましくは0.5～2.5重量%、特に好ましくは0.3～2.0重量%の濃度で加えると高コントラストのレーザマーキングが得られる。しかし、プラスチック中の顔料の濃度は使用するプラスチック系によって変る。顔料の濃度が低いとプラスチック系に対する影響はほとんどなく、したがってその加工性に影響を与えない。

【0037】

例えば、Ullmann, 15, p.457, Verlag VCH, に記載のすべての既知の熱可塑性ポリマーをレーザマーキング用に使用できる。適当なプラスチックの例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルエステル、ポリエーテルエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアセテート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、ポリ

スチレン、アクリロニトリル—ブタジエンスチレン (ABS)、アクリロニトリル—スチレン—アクリレート (ASA)、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン及びそれらのコポリマー及び／又は混合物である。熱可塑性ポリウレタン (TPUs) はその優れた機械的性質と経済的な加工法のため特に有用である。熱可塑性ポリウレタンは多くの文献刊行物及び特許、例えばイギリス特許GB 1 057 018 又は欧州特許EP 0 594 931からよく知られている。

【0038】

コーティングした金属顔料は、ポリマーのペレットと顔料とを混合し、次いで高温で混合物を生成させて熱可塑性ポリマー中に混入される。顔料をポリマーペレット中に混入する方法では、もし希望なら、操作条件下で熱的に安定な接着促進剤、有機ポリマーに相溶性の溶媒、安定剤及び／又は表面活性剤などを加えることができる。ポリマーペレット／顔料混合物は、一般に、適当なミキサーにペレットを装入し、ペレットを湿らせる適当な添加物を加え、次いで顔料を加えて混合することにより製造される。プラスチックは一般に着色濃縮物（マスターバッチ）又は着色化合物により着色される。このようにして得られた混合物は、次いで押出し機又は射出成型機で直接加工できる。この方法で生成した成型物は顔料が非常に均質に分布している。次いでレーザマーキングを行う。

【0039】

サンプルをレーザでマークするため、これをパルスレーザ、好ましくはNd—YAGレーザ（1064又は532 nm）又はCO₂レーザ（10.6 μm）の通路に導入する。サンプルを例えばマスク法によるエキシマレーザ（excimer laser）でマークすることも可能である。しかしながら、望ましい結果は、使用する顔料の高吸収域内に波長を有する他の慣用レーザタイプでも得られる。得られるマーキングはレーザの照射時間（又はパルスレーザの場合はパルス数）、照射出力及び使用するプラスチック系により決まる。使用するレーザの出力は特定の用途によって変るが、当業者は個々のケース毎に容易に決めることができる。

【0040】

本発明はしたがって、ペンキ、印刷インク（偽造防止用印刷インクを含む）、自動車の仕上げ塗料、ワニス、プラスチック、セラミック材料及び化粧調合物な

どの調合物への本顔料の使用及びプラスチックのレーザーマーキングへの使用も提供する。

【0041】

本発明の多層顔料はまた、各種の用途に対して、例えば透明および隠蔽用白色、顔料、着色顔料、黒色顔料などの他の顔料と混合したり、薄片状の酸化鉄、有機顔料、ホログラフィ用顔料、LCPS（液晶ポリマー）などと混合したり、さらに金属酸化物被覆雲母や SiO_2 薄片などをベースとする慣用の透明な着色及び黒色光沢顔料と混合して有利に使用できる。本多層顔料は、市販の顔料や稀釈増量剤といかなる割合でも混合することができる。

【0042】

以下の実施例は、本発明を限定することなく詳細に説明しようとするものである。

【0043】

【実施例】

実施例 1

平均粒子が $\sim 20 \mu\text{m}$ (Eckart Werke社のResist 501) で 400°C での表面処理で熱的に有機物を除去したアルミニウム粉末の100gを完全にイオンフリーの水2l中に懸濁させる。0.5時間後、 $\text{pH} 7.5$ のケイ酸ソーダ溶液を $2 \text{ ml} / \text{分}$ の計量速度で添加しはじめる。塩酸により pH を 7.5 に一定に保ちながら、13.5%の SiO_2 濃度のケイ酸ソーダ溶液を全部で1230g加える。望ましい層厚さ (inertization) が得られるまで滴定を続ける。次いで計量添加を終え、 90°C で0.5時間攪拌して反応を完了させる。次いで pH を 3.0 に調節し、 75°C で3%塩化鉄 (III) 溶液の計量添加を開始する。32%苛性ソーダ溶液を使用して pH を 3.0 に保つ。酸化鉄 (III) について希望の層厚さが得られたなら、このバッチをさらに0.5時間攪拌後濾過して生成物を集める。このものを乾燥、分級し、さらに 400°C で熱処理する。

【0044】

生成物は、アルミニウム32.5%、 SiO_2 57.5%及び Fe_2O_3 10.0%からなり、特徴的な赤の金属光沢を有している。

【0045】

実施例 2

実施例 1 を繰り返して 1009 のアルミニウム粉末を SiO_2 層でコーティングする。90℃の0.5時間加熱後、水酸化ナトリウム溶液を使用して維持した pH 1.8 において、希望の層厚さが得られるまで 4 ml/分の速度で四塩化チタン溶液 (4009/l) を添加する。コーティングが完了後このバッチを 15 分間搅拌する。生成物を濾過、洗浄、乾燥し、400℃で熱処理した。

【0046】

生成物は、32.5%アルミニウム、57.5% SiO_2 及び 10.0% TiO_2 からなり、特徴的な銀の光沢を有していた。

【0047】

実施例 3

1009 のアルミニウム粉末を 400 ml の 10% 過酸化水素溶液中に懸濁させ、10 分間煮沸して不動態化させた。この不動態化したアルミニウム粉末を完全にイオンフリーの水 2 l 中に懸濁させ、この懸濁液を 0.5 時間搅拌する。ケイ酸ソーダ溶液を 6.5 の pH で 2 ml/分の割合で加える。塩酸を用いて pH を 6.5 に保ちながら、 SiO_2 濃度が 13.5% のケイ酸溶液を全部で 1230 g 加える。望ましい層の厚さが得られるまで滴定を続ける。引き続き懸濁液を 0.5 時間搅拌し、次いで pH が 1.8 に低下するまで 4 ml/分の速度で錫溶液 (11.6 g の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 37% 塩酸 40 ml 中に溶解させ、完全にイオンフリーの水で 400 ml としたもの) を混合する。pH は水酸化ナトリウム溶液を使用して 1.8 に維持する。錫塩溶液の添加終了後、このバッチを 0.5 時間搅拌する。その後、希望の層厚が得られるまで、四塩化チタン溶液 (4009/l) を 4 ml/分、pH 1.8 で加える。pH 1.8 は水酸化ナトリウム溶液を使用して維持する。引き続き 15 分間搅拌後、生成物を濾過、洗浄、乾燥し、さらに 400℃で熱処理する。

【0048】

生成物は 33.3% のアルミニウム、55.6% の SiO_2 、1.5% の SnO_2 及び 9.6% の TiO_2 からなり、特徴的な銀の光沢を有する。

【0049】

実施例 4

実施例3の繰り返しで、100gのアルミニウム粉末を最初400mlの10%過酸化水素溶液で不動態化し、次いでpH6.5で SiO_2 でコーティングする。懸濁液を90℃で引き続き0.5時間攪拌後、pHが1.8に下るまで4ml/分の速度で錫の溶液(11.6gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を37%塩酸の40ml中に溶解し、完全にイオンフリーの水で400mlにしたもの)を混合する。pHは水酸化ナトリウム溶液を使用して1.8に保持する。この錫塩溶液の添加が終わってから、このバッチを0.5時間攪拌する。次いでpHを3.0に調節し、75℃で3%塩化鉄(III)水溶液の計量添加をはじめる。32%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを一定の3.0に保持する。酸化鉄(III)について希望の層厚が得られたなら、このバッチをさらに0.5時間攪拌して沈殿を完了させる。生成物を濾過、乾燥、分級し、400℃で熱処理する。

【0050】

生成物は、31.7%のアルミニウム、52.0%の SiO_2 、2.0%の SnO_2 及び14.3%の Fe_2O_3 からなり、特徴的な明るい金の光沢を有する。

【0051】

実施例 5

実施例3の繰り返しで、100gのアルミニウム粉末を最初400mlの10%過酸化水素溶液で不動態化後、6.5のpHで SiO_2 でコーティングする。この懸濁液を90℃で0.5時間攪拌し、次いで錫塩溶液(11.6gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を37%塩酸40ml中に溶解させて完全にイオンフリーの水で400mlに希釈したもの)を4ml/分の速度でpHが1.8に下るまで混合する。pHは水酸化ナトリウム水溶液を用いて1.8に維持する。この錫溶液の添加が終了後、このバッチを0.5時間攪拌する。その後、希望の層厚さが得られるまでpH1.8で4ml/分の速度で四塩化チタン溶液(400g/l)を加える。コーティング中、pHは水酸化ナトリウム水溶液を用いて1.8に維持する。二酸化チタンコーティングの終了15分後、水酸化ナトリウム水溶液でpHを6.5に調節する。ケイ酸ナトリウム溶液の添加を2ml/分の割合で行う。塩酸を使用してpHを6.5に維持しながら、13.5%の SiO_2 含量のケイ酸塩溶液を全部で1230gを加える。この滴定を

希望層厚が得られるまで続ける。懸濁液を引き続き0.5時間攪拌後、錫塩溶液（11.6gの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を37%塩酸40ml中に溶解し、完全イオンフリーの水で400mlとしたもの）を4ml/分の速度でpHが1.8に低下するまで混合する。この錫塩溶液の添加が終わったら、このバッチを0.5時間攪拌する。その後、望ましい層の厚さが得られるまで、四塩化チタン溶液（400g/l）をpH1.8で4ml/分の割合で計量装入する。pHの1.8は水酸化ナトリウム水溶液を用いて維持する。コーティングおよび、引き続き15分間の攪拌後、生成物を最終的に濾過、洗浄、乾燥し、400℃で熱処理する。

【0052】

生成物は19.9%のアルミニウム、66.3%の SiO_2 、1.8%の SnO_2 及び12.0%の TiO_2 からなり、特徴的な金の光沢を有する。

【0053】

実施例6

平均粒子径が $28\mu\text{m}$ の金色の真鍮粉末（Resist CT, Eckart Werke）で、400℃の表面処理で熱的に有機物が除去されたもの100gを完全にイオンフリーの水2l中に懸濁させる。0.5時間後pH7.5のケイ酸ソーダ溶液を2ml/分の計量速度で添加しはじめる。 SiO_2 含有量が13.5%のケイ酸ナトリウム溶液を全部で1230g添加し、この間pHは塩酸により7.5の一定に保つ。望ましい層の厚さが得られるまで滴定を続ける。その後、計量添加を止め、90℃で0.5時間攪拌して反応を終了する。次いでpHを3.0に調節し、75℃で3%塩化鉄（III）溶液の計量添加をはじめる。pHは3.2%水酸化ナトリウム溶液を用いて一定の3.0に保つ。酸化鉄（III）について希望の層厚が得られたなら、このバッチをさらに0.5時間攪拌後、濾過して生成物を収集する。これを乾燥、分級し、400℃で熱処理する。

【0054】

生成物は、32.3%の真鍮、53.7%の SiO_2 、及び14.0%の Fe_2O_3 からなり、特徴的な銅—金の金属光沢を有する。

【0055】

実施例7

400℃の表面処理で熱的に有機物が除去されたアルミニウム粉末100gを完全にイオンフリーの水2l中に懸濁させる。次いでpHを6.0に調節する。アルミニウムフレークの懸濁液を、75℃において、100mlの完全にイオンフリーの水中に20gの SnSO_4 が溶解する溶液；及び40mlの H_3PO_4 （1.75g/cm³密度のオルトリン酸）が完全にイオンフリーの水80ml中に溶解する溶液で同時ではあるが別々に滴定する。添加が終了したら、このバッチを0.5時間攪拌して反応を完結させる。次いでpHを3.0に調節し、75℃で3%塩化鉄（III）溶液の計量添加をはじめめる。32%水酸化ナトリウム溶液を使用してpH=3.0に一定に保つ。酸化鉄（III）について希望の層厚が得られたなら、このバッチをさらに0.5時間攪拌後、濾過して生成物を収集する。これを乾燥、分級し、400℃で熱処理する。

【0056】

生成物は、71.8%のアルミニウム、13.8%のリン酸塩、及び14.4%の Fe_2O_3 からなり、特徴的な赤い金属性の光沢を有する。

【0057】

実施例8

実施例1のアルミニウム顔料を0.5%含むポリプロピレン（Stamylan PPH, DSM）で赤褐色射出成型物を作った。

【0058】

Nd—YAGレーザー（12アンペア、10KHzパルス周波数及び200mm/s）によるマーキングは、高コントラスト（濃いマーキング）であり、耐摩耗性も大きかった。

【0059】

CO_2 レーザー（エネルギー密度73J/cm²）によるマーキングでは薄い灰色のマーキングになった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No. PCT/EP 99/05915	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09C1/00 C09C1/64	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09C C09D	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	EP 0 768 343 A (BASF AG) 16 April 1997 (1997-04-16) cited in the application the whole document 1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 December 1999	11/01/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (431-70) 940-2040, TX 31 661 epo nl, Fax (431-70) 940-3016	Authorized officer Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/05915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 768343 A	16-04-1997	DE 19538295 A	17-04-1997
		CA 2187809 A	15-04-1997
		JP 9124971 A	13-05-1997
		US 5763086 A	09-06-1998

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C O 9 D	7/12	C O 9 D	7/12
	11/02		11/02
	201/00		201/00
(71)出願人	Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt, Fed eral Republic of Ge rmany		
(72)発明者	ジョルゲ、 サビネ ドイツ連邦共和国 デー-64625 ベンス ハイム ヤーゲルスバーガーシュトラッセ 15		
(72)発明者	ヘルブスキィ、 マーガレテ ドイツ連邦共和国 デー-64407 グロッ スビーベラオ アム ミュールベルク 6		
(72)発明者	レインダース、 ベーター ドイツ連邦共和国 デー-64347 グリー スハイム ベッスンガー シュトラッセ 190		
(72)発明者	フォグト、 ライナー ドイツ連邦共和国 デー-64289 クラニ ヒステイン シュウルツヴェーク 19		
(72)発明者	ディエッツ、 ヨハン ドイツ連邦共和国 デー-63128 ディー トツェンバッハ アム ビーバーバッハ 20		
(72)発明者	クニエッス、 ヘルゲ ドイツ連邦共和国 デー-64331 ヴァイ ターシュタット ルドルフ-ディーゼラー シュトラッセ 15		
(72)発明者	ストイデル、 エルケ ドイツ連邦共和国 デー-64289 ダルム シュタット エルザーブランドシュトルム ーム-ヴェーク 60		

F ターム(参考) 4J002 BB031 BB041 BB121 BB141
BC021 BC061 BF011 BG061
BN151 CF001 CF071 CF101
CG001 CH071 CH091 CK001
CL001 CN031 FB076 FD096
GH00 GH01 GN00
4J037 AA04 AA05 CA05 CA08 CA09
CA22 CA24 CA26 CA27 EE04
EE28 EE43 EE46
4J038 HA06 HA106 HA216 HA416
HA446 HA476 KA08 KA15
KA18 MA08 MA09
4J039 BA06 BE01 GA13

